



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 100 52 391 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 100 52 391.9
⑯ ⑯ Anmeldetag: 20. 10. 2000
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 2. 5. 2002

⑯ Int. Cl.⁷:
C 07 F 15/00
C 07 F 9/52
C 07 F 9/547
C 07 F 17/00
B 01 J 31/24
C 07 B 53/00

DE 100 52 391 A 1

⑯ Anmelder:
Aventis Research & Technologies GmbH & Co KG,
65929 Frankfurt, DE

⑯ Vertreter:
Ackermann, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
60313 Frankfurt

⑯ Erfinder:
Bosch, Boris E., Dr., 50668 Köln, DE; Monsees, Axel,
Dr., 60487 Frankfurt, DE; Riermeier, Thomas, Dr.,
65439 Flörsheim, DE; Dingerdissen, Uwe, Dr., 64342
Seeheim-Jugenheim, DE; Hitzel, Patrick, 35516
Münzenberg, DE; Henkel, Peter, 65830 Kriftel, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Bidentate Organophosphorliganden
⑯ Die Erfindung betrifft modular aufgebaute, unsymmetrische bidentate Organophosphorliganden der allgemeinen Formel (I) mit einer trivalenten Phosphinfunktionalität und einer zweiten trivalenten Phosphorgruppierung, die über ein Heteroatom an das Ligandgrundgerüst gebunden ist,
 $(R^1Y)(R^2Y)PXZC^*HR^3PR^4R^5$
sowie die mit diesen Liganden herstellbaren Komplexverbindungen und deren Verwendung in der Katalyse.

DE 100 52 391 A 1

DE 100 52 391 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft eine neue Klasse von bidentaten Organophosphorliganden, mit diesen herstellbare Komplexverbindungen und deren Verwendung als Katalysatoren.
- 5 [0002] Trisubstituierte Organophosphorverbindungen haben große Bedeutung als Liganden in der homogenen Katalyse. Durch Variation der Substituenten am Phosphor in solchen Verbindungen lassen sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Phosphorliganden gezielt beeinflussen, so daß Selektivität und Aktivität bei homogen-katalytischen Prozessen gesteuert werden können. Enantiomerenangereicherte chirale Liganden werden in der asymmetrischen Synthese bzw. asymmetrischen Katalyse eingesetzt, hier kommt es wesentlich darauf an, daß die elektronischen und die 10 stereochemischen Eigenschaften des Liganden auf das jeweilige Katalyseproblem optimal abgestimmt sind. Es besteht ein großer Bedarf an chiralen Liganden, die sich stereochemisch oder/und elektronisch unterscheiden, um den für eine bestimmte asymmetrische Katalyse optimalen "maßgeschneiderten" Liganden aufzufinden. Im Idealfall hat man daher ein vielseitig modifizierbares, chirales Ligand-Grundgerüst zur Verfügung, das sich in bezug auf seine sterischen und elektronischen Eigenschaften in breitem Rahmen variieren läßt.
- 15 [0003] Die Strukturvielfalt der bisher bekannten Phosphorliganden ist sehr groß. Die Gliederung dieser Liganden kann beispielsweise nach Stoffklassen erfolgen, und Beispiele für solche Stoffklassen sind Trialkyl- und Triarylphosphine, Phosphite, Phosphinit, Phosphonite, Aminophosphane usw. Diese Einteilung nach Stoffklassen ist insbesondere nützlich, um die elektronischen Eigenschaften der Liganden zu beschreiben.
- 20 [0004] Darüberhinaus ist eine Klassifizierung von Phosphorliganden nach ihren Symmetrieeigenschaften oder nach der Zähnigkeit der Liganden möglich. Diese Strukturierung trägt insbesondere der Stabilität, Aktivität und (potentiellen) Stereoselektivität von Metallkomplexen mit Phosphorliganden als Katalysatorvorstufen/Katalysatoren Rechnung. Neben den weit verbreiteten C₂-symmetrischen bidentaten Ligandsystemen wie DUPHOS, DIOP, BINAP oder DEGUPHOS rücken unsymmetrische bidentate Organophosphorliganden immer mehr in den Fokus in der asymmetrischen Katalyse. Wichtige Beispiele sind die große Klasse der vielseitig einsetzbaren chiralen Ferrocenylphosphinliganden wie z. B. JOSIPHOS, die Aminophosphin-Phosphinitliganden wie PINDOPHOS oder DPAMPP, die besonders in der asymmetrischen Hydrierung von Olefinen erfolgreich eingesetzt werden, oder die Phosphin-Phosphit-Liganden wie BINAPHOS oder BIPHEMPHOS, die Meilensteine in der asymmetrischen Hydroformylierung von Olefinen darstellen. Ein wichtiger Aspekt des Erfolges dieser Verbindungsklassen wird der Schaffung einer besonders asymmetrischen Umgebung des Metallzentrums durch diese Ligandsysteme zugeschrieben. Um eine solche Umgebung für eine effektive Übertragung der Chiralität zu nutzen, ist es vorteilhaft, die Flexibilität des Ligandsystems als inhärente Limitierung der asymmetrischen Induktion zu kontrollieren.
- 25 [0005] Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige, unsymmetrische, bidentate und chirale Phosphorligandsysteme, die in einzigartiger Weise die oben angeführten wichtigsten Merkmale für effektive asymmetrische Induktion in sich vereinigen. Sie schaffen sowohl eine hochasymmetrische Koordinationssphäre mit unabhängig voneinander modifizierbaren Organophosphordonoren und lassen sich einfach in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften über einen außergewöhnlich weiten Raum modifizieren. Sie erlauben darüberhinaus die graduelle Einstellung der Rigidität über die Veränderung der Grundstruktur des "Ligandenrückgrates". Gleichzeitig zeichnen sich die erfundungsgemäßen Verbindungen im Gegensatz zu vielen etablierten Ligandsystemen durch eine einfache synthetische Zugänglichkeit in großer Variationsbreite aus.
- 30 [0006] Diese Erfindung betrifft modular aufgebaute, unsymmetrische bidentate Organophosphorliganden der Formel (I) mit einer trivalenten Phosphinfunktionalität und einer zweiten trivalenten Phosphorgruppierung, die über ein Heteroatom an das Ligandgrundgerüst gebunden ist.



45 worin
R¹-R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₅₀ kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₂₄ Alkyl, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkenyl, C₅-C₁₄ Aryl, Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, C₂-C₁₃ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe N, O, S, 1-4 betragen kann, wobei die cyclischen aliphatischen oder aromatischen Reste bevorzugt 5 bis 7gliedrige Ringe sind und bei denen die genannten Substituenten jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können, diese Substituenten können dabei unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, C₂-C₂₀ Alkenyl, C₁-C₁₀ Haloalkyl, C₅-C₈ Cycloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkenyl, C₂-C₉ Heteroalkyl, C₁-C₉ Heteroalkenyl, C₆-G₁₄ Aryl, Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, C₂-C₇ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe N, O, S, 1-4 betragen kann, C₁-C₁₀ Alkoxy, C₁-C₉ Trihalomethylalkyl, Trifluormethyl, Trichlor-methyl, Fluoro, Chloro, Bromo, Iodo, Nitro, Hydroxy, Trifluormethylsulfonato, Oxo, Thio, Thiolato, Amino, C₁-C₈ substituierte Amino der Formen mono-, di-, tri- C₁-C₈-Alkylamino oder C₂-C₈ Alkenylamino oder mono-, di-, tri- C₆-C₈ Arylamino oder C₁-C₈-Alkyl-C₆-C₈-arylamino, Cyano, Carboxyl, Carboxylato der Form COOR⁸ wobei R⁸ ein einwertiges Kation oder ein C₁-C₈ Alkyl darstellt, C₁-C₈-Acyloxy, Sulfonato, Sulfonato der Form SO₃R⁸, Phosphato der Form PO₃H₂, PO₃HR⁸, PO₃R⁸₂, Tri-C₁-C₅ Alkylsilyl, sein, und wobei zwei dieser Substituenten auch verbrückt sein können, und worin R¹ und R² bzw. R⁴ und R⁵ so miteinander verbrückt sein können, daß eine 4-8 gliedrige cyclische Verbindung vorliegt,

X eine direkte Phosphor-Kohlenstoffverbindung, -O-, -S- oder -NR⁶-darstellt, wobei R⁶ einem der für R¹-R⁵ definierten Reste entspricht,
Y eine direkte Phosphor-Kohlenstoffbindung, -O-, oder -NR⁷- darstellt, wobei R⁷ einem der für R¹-R⁵ definierten Reste entspricht,
Z miteinander durch Einfach- oder Mehrfachbindung verbundene ein bis sechs Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt zwei Kohlenstoffatome, sind, die die Einheit (R¹Y)(R²Y)PX mit dem chiralen Kohlenstoffzentrum C* verknüpfen, wobei Z Teil eines gegebenenfalls Heteroatome, bevorzugt Stickstoff, Sauerstoff, oder Schwefel, enthaltenden aliphati-

DE 100 52 391 A 1

schens, cyloaliphatischen, olefinischen, cycloolefinischen Systems, eines Metallocens, insbesondere 1,1' oder 1,2 disubstituierten Ferrocens, oder besonders bevorzugt eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems, das gegebenenfalls mit Substituenten wie für R¹-R⁵ angegeben oder direkt mit C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₉-Trihalomethylalkyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Fluoro, Chlоро, Bromo, Iodo, Nitro, Hydroxy, Trifluormethylsulfonato, Oxo, Thio, Thiolato, Amino, C₁-C₈-substituierte Amino der Formen NH₂, NH-Alkyl-C₁-C₈, NH-Aryl-C₅-C₆, N-Alkyl₂-C₁-C₈, N-Aryl₂-C₅-C₆, N-Alkyl₃-C₁-C₈⁺, N-Aryl₃-C₅-C₆⁺, Cyano, Carboxylato der Formen COOH und COO R⁸ wobei R⁸ entweder ein einwertiges Kation oder C₁-C₈-Alkyl darstellt, C₁-C₆-Acyloxy, Sulfinato, Sulfonato der Formen SO₃H und SO₃ R⁸ wobei R⁸ entweder ein einwertiges Kation, C₁-C₈-Alkyl oder C₆-Aryl darstellt, Phosphato der Formen PO₃H₂, PO₃HR⁸ und PO₃ R⁸ wobei R⁸ entweder ein einwertiges Kation, C₁-C₈-Alkyl oder C₆-Aryl darstellt, C₁-C₆-Trialkylsilyl, CONH₂, NHCO-Alkyl-(C₁-C₄), CON(Alkyl-(C₁-C₈))₂, CO-Alkyl-(C₁-C₈), COO-Alkyl-(C₁-C₈), CO-Alkenyl-(C₁-C₈), NHCOO-Alkyl-(C₁-C₄), CO-Aryl-(C₅-C₁₀), COO-Aryl-(C₆-C₁₀), CHCH-COO-Alkyl-(C₁-C₈), CHCHCOOH ein oder mehrfach substituiert sein können und P ein dreiwertiger Phosphor ist.

[0007] Die Erfindung betrifft ferner Komplexverbindungen, die ein derartiges, chirales Ligandsystem der Formel (I) mit mindestens einem Metall enthalten.

[0008] Bevorzugt sind Verbindungen, in denen Z Teil eines Ringsystems ist. R³ ist nicht Teil dieses Ringsystems. Bevorzugt sind drei-neungliedrige Ringsysteme. Besonders bevorzugt sind fünf-siebengliedrige Ringsysteme. Das Ringsystem kann ein bis vier Heteroatome enthalten, bevorzugt ein bis zwei. Bevorzugt sind dabei O, N und S. Der Schwefel S kann in verschiedenen Oxidationsformen vorliegen, bevorzugt neben -S- ist -SO₂- . Der Stickstoff des Ringsystems kann als NR, NR₂⁺, NRH⁺, NC(O)R, NSO₂R, NP(O)R₂ vorliegen, wobei R Alkyl- oder Aryl ist. Die Ringsysteme können wie für R¹-R³ angegeben oder mit Alkoxy, Halogeno, Nitro, Hydroxy, Oxo, Thio, Thiolato, Amino, substituierten Amino, Cyano, Sulfonato, Phosphonato, Trialkylsilylgruppen ein oder mehrfach direkt substituiert sein, wobei die Substituenten auch untereinander verbrückt sein können.

[0009] Bevorzugte Ringsysteme sind unsubstituierte oder wie vorstehend angegeben substituierte Phenyl, Ferrocenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Pyridyl, Pyrrol, Furyl, Thiophen, Tetrahydrothiophen, Piperidyl, Pyrrolidinyl, Dioxolan oder Sulfolanringe.

[0010] Metallocene wie Ferrocene sollen nach dem Verständnis dieser Erfindung formal zur Gruppe der Aromaten gerechnet werden.

[0011] Vorzugsweise weist das erfundungsgemäße Ligandsystem in R¹-R⁷ Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkoxy, Trialkylsilyl oder/und Dialkylaminogruppen unabhängig voneinander auf, die jeweils 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.

[0012] Aus der Gruppe der Alkylsubstituenten seien bevorzugt genannt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl.

[0013] Unter den cyclischen Alkylsubstituenten sind besonders bevorzugt substituierte und unsubstituierte Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.

[0014] Als Alkenylreste sind bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-butetyl, 2-Methyl-2-butetyl, 3-Methyl-1-butetyl, 1-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

[0015] Unter den cyclischen Alkenylsubstituenten sind besonders bevorzugt Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cycloheptenyl und Norbornyl.

[0016] Unter Arylsubstituenten in R¹-R⁷ sind besonders bevorzugt 2-Alkylphenyl, 3-Alkylphenyl, 4-Alkylphenyl, 2,6-Dialkylphenyl, 3,5-Dialkylphenyl, 3,4,5-Trialkylphenyl, 2-Alkoxyphenyl, 3-Alkoxyphenyl, 4-Alkoxyphenyl, 2,6-Diaikoxylphenyl, 3,5-Dialkoxyphenyl, 3,4,5-Träalkoxyphenyl, 3,5-Dialkyl-4-Alkoxyphenyl, 3,5-Dialkyl-4-dialkylaminophenyl, 4-Dialkylamino, wobei die vorgenannten Alkyl- und Alkoxygruppen jeweils vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten, 3,5-Trifluormethyl, 4-Trifluormethyl, 2-Sulfonyl, 3-Sulfonyl, 4-Sulfonyl, ein bis vierfach halogenierte Phenyl und Naphtyl. Bevorzugte Halogensubstituenten sind F, Cl und Br.

[0017] Alle Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen weisen vorzugsweise die allgemeinen Formeln CHal₃, CH₂CHal₃, C₂Hal₅ auf, wobei Hal insbesondere für F, Cl und Br stehen kann. Besonders bevorzugt sind Haloalkyl- oder/und Haloarylgruppen der Formeln CF₃, CH₂CF₃, C₂F₅.

[0018] Bevorzugt sind solche Systeme, bei denen, falls X gleich NR⁶ ist, Y eine direkte Phosphor-Kohlenstoffbindung darstellt, und falls X gleich O ist, Y entweder eine direkte Phosphor-Kohlenstoffbindung darstellt oder -O- ist. Schließlich sind Ligandsysteme der Formel I als optisch aktive Ligandsysteme bevorzugt, bei denen ein Enantiomer angereichert ist. Besonders bevorzugt sind Ligandsysteme, bei denen die Enantiomereranreicherung 90%, insbesondere 99% übersteigt.

[0019] Für die Synthese dieser Verbindungen der Formel (I) stehen mehrere Wege zur Verfügung. Die Auswahl eines Reaktionsweges ist abhängig von der Verfügbarkeit der entsprechenden Edukte und vom gewünschten Substitutionsmuster. Nachfolgend soll eine illustrierende Auswahl anhand von Beispielen von Synthesewegen die Vielfalt der mit dem hier vorgestellten erfundungsgemäßen Verfahren erhältlichen Ligandsysteme aufzeigen, ohne alternative Synthesewege und andere Substitutionsmuster und Ligandgrundgerüste des Typs (I) einschränkend auszuschließen.

[0020] In der nachfolgenden Beschreibung bezeichnen, aus Gründen der Übersichtlichkeit, die Substituentenplatzhalter R, R' und R" allgemein verschiedene in der obigen Definition mit R¹-R⁵ genauer benannte Substituenten.

[0021] Nachfolgend wird das Syntheseprinzip für einige Basisstrukturen des Typs der allgemeinen Formel (I) beschrieben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

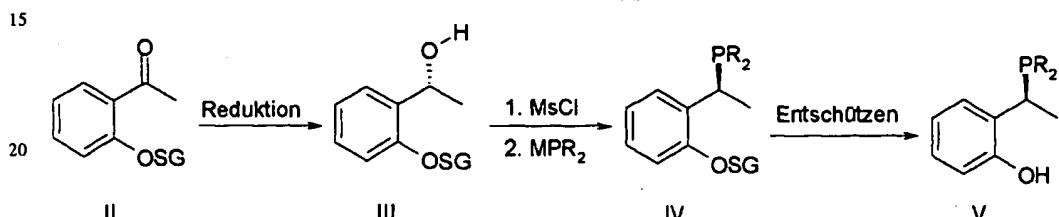
DE 100 52 391 A 1

[0022] Durch die Variation prinzipiell bekannter Verfahren sind Phosphinalkohole und Phosphinamine vom Typ V, VIII, XI und XII (Abb. 2–4) in wenigen Syntheseschritten erhältlich. Zur Illustration sollen diese Wege kurz beschrieben werden.

[0023] Ein O-geschütztes Hydroxyketon (z. B. Mom-Ether) vom Typ II kann nach verschiedenen Verfahren in chirale Alkohole vom Typ III (Abb. 2) umgewandelt werden (verschiedene asymmetrische Reduktionsverfahren: Hydrierung: z. B. Noyori et al. Tetrahedron Letters, 1991, 32, 4163; J. Amer. Chem. Soc. 1988, 110, 629 und 1998, 120, 13529; Hydridreduktion: z. B. Corey et al. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5551; H. C. Brown et al. Tetrahedron Lett. (1994), 35(14), 2141–4).

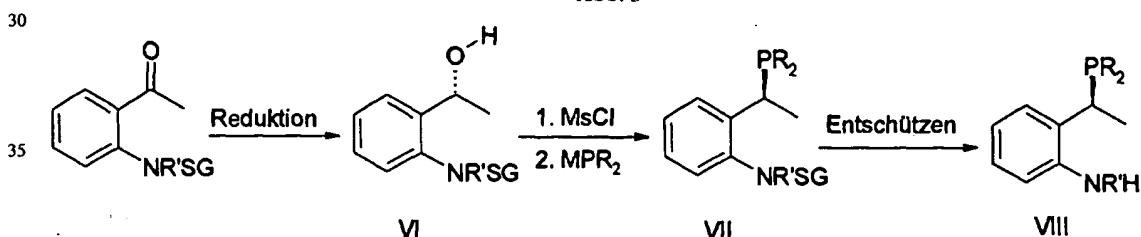
[0024] Nachfolgende Tosylierung bzw. Mesylierung des Alkohols und nachfolgende nucleophile Substitution mit Alkaliphosphiden oder deren Boran-Addukten (z. B. analog zu Zhang et al. Tetrahedron Lett. (1997), 38(10), 1725–1728) ergibt unter Inversion der Chiralität das benzylische Phosphan IV, welches nach Abspaltung der Schutzgruppe zu Phosphinalkoholen vom Typ V umgesetzt wird.

Abb. 2



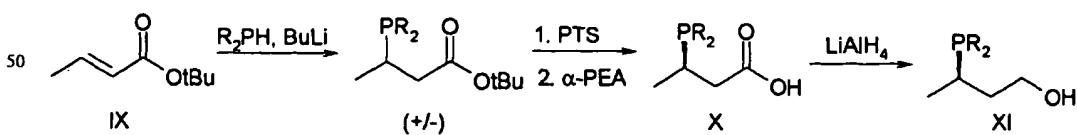
[0025] Die entsprechenden chiralen Aminophosphine vom Typ VIII (Abb. 3) sind über eine ähnliche Reaktionssequenz zugänglich. Chirale N-geschützte Aminoalkohole vom Typ VI (Synthese analog der Verbindung III, auch nach H. C. Brown et al., Tetrahedron Lett. (1997), 38(6), 957–960) werden nach Schutz der NH-Funktionalität wie oben phosphiniert (VII) und nachfolgend nach Abspaltung der N-Schutzgruppe das sekundäre Aminophosphin VIII freigesetzt.

Abb. 3



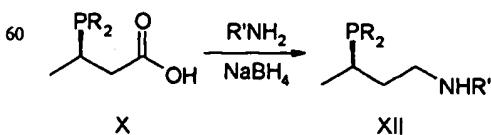
[0026] Selektive Trifluorsulfonierung von geschützten enantiomerenreinen 1,n-Alkandiolen nach bekannten Methoden erlaubt die nucleophile Substitution mit Metallphosphiden unter Bildung der entsprechenden chiralen n-Phosphinoalkohole. Alternativ können durch Addition von Phosphiden an α,β -ungesättigte Ester (IX) und nachfolgende Racematspalzung der freigesetzten Säuren chirale 3-Phosphinsäuren (X) dargestellt werden (Minami et al. Tetrahedron: Asymmetry, 1995, 6, 2469; Minami EP 751141), die nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Phosphinalkoholen (XI) umgesetzt werden.

Abb. 5



[0027] Die analogen Phosphinoamine XII lassen sich in Analogie zu bekannten Reaktionen (JACS 1974, 76, 7812; JOC 1975, 40, 3453) durch reduktive Aminierung der entsprechenden Phosphinsäuren X darstellen (Abb. 6).

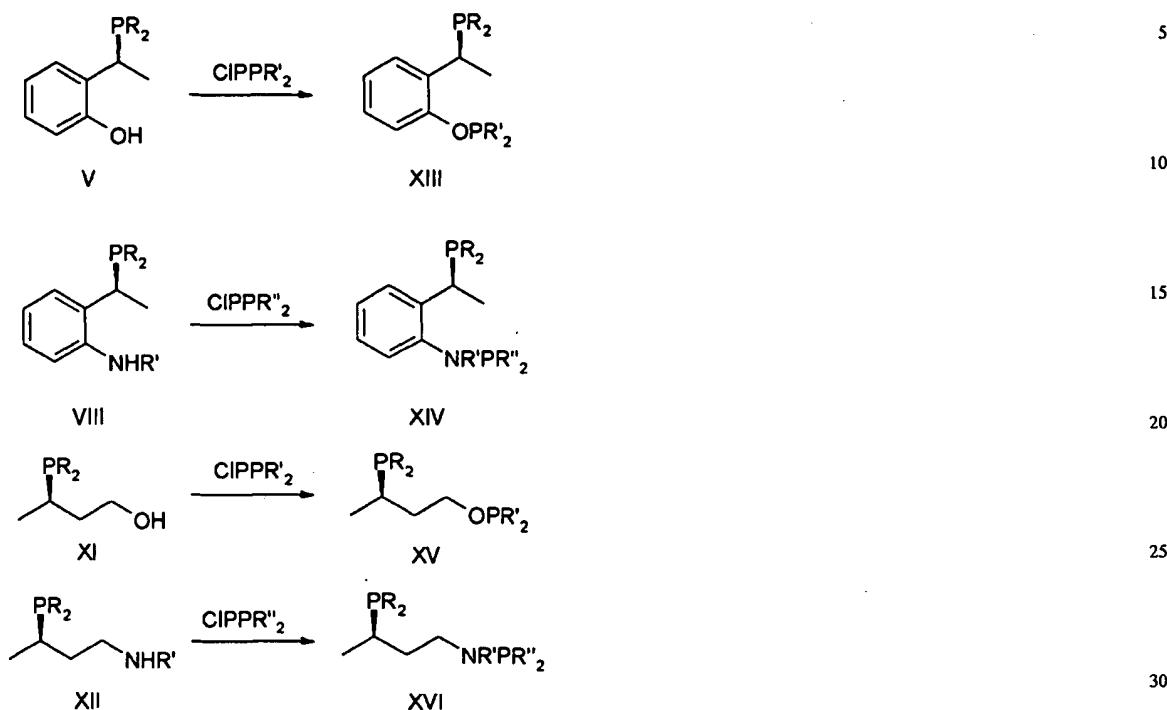
Abb. 6



[0028] Es gelingt die Umwandlung der Amino- und Hydroxyphosphine V, VIII, XI und XII in die erfahrungsgemäßen Ligandsysteme XIII–XVII vom Typ der Formel (I) (Abb. 7) in einem Schritt durch Addition von Chlorphosphinen oder Chlorophosphiten in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer Base (Vorschriften für Substitutionsreaktionen dieses Typs: z. B. Reetz et al. Angew. Chem. 1999, 111, 134; RajanBabu J. Org. Chem. 1997, 62, 6012; Onuma et al. Bull.

Chem. Soc. Jpn. 1980, 53, 2012).

Abb. 7



[0029] Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können mit Metall-Vorkomplexen zu erfindungsgemäßen Komplexverbindungen umgesetzt werden, die als Katalysatoren in metallkatalysierten Reaktionen, wie z. B. Hydrierung, der Hydroformylierung, der Umlagerung, der allylischen Alkylierung, der Cyclopropanierung, Hydrosilylierung, Hydridübertragungen, Hydroborierungen, Hydrocyanierungen, Hydrocarboxylierungen, Aldol Reaktionen oder Heck-Reaktion, sowie bei Polymerisationen eingesetzt werden können. Sie sind insbesondere für asymmetrische Reaktionen gut geeignet.

[0030] Die Liganden der allgemeinen Formeln (I) bilden Komplexverbindungen vom Typ (XVII),

$[M_xP_mL_nS_q]A_r$ (XVII)

wobei in der allgemeinen Formel (XVII) M ein Metallzentrum, bevorzugt ein Übergangsmetallzentrum, L gleiche oder verschiedene koordinierende organische oder anorganische Liganden und P erfindungsgemäße bidentate Organophosphorliganden der Formel (I) darstellen, S koordinierende Lösungsmittelmoleküle und A Äquivalente aus nicht koordinierenden Anionen repräsentiert, wobei x und m ganzen Zahlen größer oder gleich 1, n, q und r ganzen Zahlen größer oder gleich 0 sind.

[0031] Die Summe $m + n + q$ wird durch die an den Metallzentren zur Verfügung stehenden Koordinationszentren nach oben begrenzt, wobei nicht alle Koordinationsstellen besetzt sein müssen. Bevorzugt sind Komplexverbindungen mit oktaedrischer, pseudo-okaedrischer, tetraedrischer, pseudo-tetraedrischer, quadratisch-planarer Koordinationssphäre, die auch verzerrt sein kann, um das jeweilige Übergangsmetallzentrum. Die Summe $m + n + q$ ist in solchen Komplexverbindungen kleiner oder gleich $6x$.

[0032] Die erfindungsgemäßen Komplexverbindungen enthalten mindestens ein Metallatom oder -ion, vorzugsweise ein Übergangsmetallatom oder -ion, insbesondere aus Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalt, Nickel, oder/und Kupfer.

[0033] Bevorzugt sind Komplexverbindungen mit weniger als vier Metallzentren, besonders bevorzugt solche mit einem oder zwei Metallzentren. Die Metallzentren können dabei mit verschiedenen Metallatomen und/oder -ionen besetzt sein.

[0034] Bevorzugte Liganden L solcher Komplexverbindungen sind Halogenid, besonders Cl, Br und I, Dien, besonders Cyclooctadien, Norbornadien, Olefin, besonders Ethylen und Cycloocten, Acetato, Trifluoracetato, Acetylacetato, Allyl, Methallyl, Alkyl, besonders Methyl und Ethyl, Nitril, besonders Acetonitril und Benzonitril, sowie Carbonyl und Hydrido Liganden.

[0035] Bevorzugte koordinierende Lösungsmittel S sind Amine, besonders Triethylamin, Alkohole, besonders Methanol und Aromaten, besonders Benzol und Cumol.

[0036] Bevorzugte nichtkoordinierende Anionen A sind Trifluoracetat, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , und BAr_4^- .

[0037] In den einzelnen Komplexverbindungen können dabei unterschiedliche Moleküle, Atome oder Ionen der einzelnen Bestandteile M, P, L, S und A enthalten sein.

[0038] Bevorzugt unter den ionisch aufgebauten Komplexverbindungen sind Verbindungen des Typs $[RhP(Dien)]^+A^-$, wobei P einen erfindungsgemäßen Liganden der Formel (I) repräsentiert.

DE 100 52 391 A 1

[0039] Die Herstellung dieser Metall-Ligand-Komplexverbindungen kann *in situ* durch Reaktion eines Metallsalzes oder eines entsprechenden Vorkomplexes mit den Liganden der allgemeinen Formel (I) erfolgen. Darauf hinaus kann eine Metall-Ligand-Komplexverbindung durch Reaktion eines Metallsalzes oder eines entsprechenden Vorkomplexes mit den Liganden der allgemeinen Formel (I) und anschließende Isolierung gewonnen werden.

5 [0040] Beispiele für die Metallsalze sind Metallchloride, -bromide, -iodide, -cyanide, -nitrate, -acetate, -acetylacetone, -hexafluoracetylacetone, -perfluoracetate oder -triflate, insbesondere des Palladium, Platins, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalts, Nickels oder/und des Kupfers.

[0041] Beispiele für die Vorkomplexe sind:

Cyclooctadienpalladiumchlorid, Cyclooctadienpalladiumiodid, 1,5-Hexadienpalladiumchlorid, 1,5-Hexadienpalladiumiodid, Bis(dibenzylidenaceton)palladium, Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid, Bis(benzonitril)palladium(II)bromid, Bis(benzonitril)palladium(II)iodid, Bis(allyl)palladium, Bis(methylly)palladium, Allylpalladiumchlorid-Dimer, Methallylpalladiumchlorid-Dimer, Tetramethylethylenediaminpalladiumdiiodid, Tetramethylethylenediaminpalladiumdimethyl, Cyclooctadienplatiniiodid, Cyclooctadienplatiniiodid, Bis(cyclooctadien)platin, 15 Kalium(ethylentrichloroplatinat), Cyclooctadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Norbornadienrhodium(I)chlorid-Dimer, 1,5-Hexadienrhodium(I)chlorid-Dimer, Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid, Hydridocarbonyltris(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid, Bis(cyclooctadien)rhodium(I)perchlorat, Bis(cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluoroborat, Bis(cyclooctadien)rhodium(I)triflat, Bis(acetonitril)cyclooctadien)rhodium(I)perchlorat, Bis(acetonitril)cyclooctadien)rhodium(I)tetrafluoroborat, Bis(acetonitril)cyclooctadien)rhodium(I)triflat, Cyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer, Pentamethylcyclopentadienrhodium(III)chlorid-Dimer, (cyclooctadien)Ru(η^3 -allyl)₂, ((cyclooctadien)Ru)₂(acetat)₄, ((Cyclooctadien)Ru)₂(trifluoracetat)₄, RuCl₂(Aren)-Dimer, Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid, Cyclooctadienruthenium(II)chlorid, OsCl₂(Aren)-Dimer, Cyclooctadieniridium(I)chlorid-Dimer, Bis(cycloocten)iridium(I)chlorid-Dimer, Bis(cyclooctadien)nickel, (Cyclododecatrien)nickel, Tris(norbornen)nickel, Nickeltetraacarbonyl, Nickel(II)acetylacetone, (Aren)kupfertriflat, (Aren)kupferperchlorat, (Aren)kupfertrifluoracetate, Kobaltcarbonyl.

25 [0042] Die Komplexverbindungen auf Basis von ein oder mehreren Metallen der metallischen Elemente, insbesondere aus der Gruppe von Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, können bereits Katalysatoren sein oder zur Herstellung von Katalysatoren auf Basis eines oder mehrerer Metalle der metallischen Elemente, insbesondere aus der Gruppe von Ru, Co, Rh, Ir verwendet werden. Komplexverbindungen des Rutheniums, Rhodiums und Irideriums sind besonders geeignet in der asymmetrischen Hydrierung von C=C-, C=O- oder C=N-Bindungen, in denen sie hohe Aktivitäten und Selektivitäten aufweisen, in der asymmetrischen Hydroformylierung sind bevorzugt Komplexverbindungen des Rhodiums und Platins. Insbesondere erweist es sich hier als vorteilhaft, daß sich die Liganden der allgemeinen Formel (I) durch ihre einfache, breite Abwandelbarkeit sterisch und elektronisch sehr gut auf das jeweilige Substrat und die katalytische Reaktion abstimmen lassen.

35

Patentansprüche

1. Bidentate Organophosphorliganden der allgemeinen Formel I,
 $(R^1Y)(R^2Y)PXZC \cdot HR^3PR^4R^5$ (I)

worin

40 R¹-R⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₅₀ kohlenstoffhaltige Gruppe ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₂₄ Alkyl, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkenyl, C₆-C₁₄ Aryl, Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, C₂-C₁₃ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe N, O, S 1-4 betragen kann, alle vorgenannten Reste können jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein, wobei die Substituenten unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀ Alkyl, C₂-C₂₀ Alkenyl, C₁-C₁₀ Haloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkyl, C₃-C₈ Cycloalkenyl, C₂-C₉ Heteroalkyl, C₁-C₉ Heteroalkenyl, C₆-C₁₄ Aryl, Phenyl, Naphthyl, Fluorenyl, C₁-C₇ Heteroaryl, wobei die Zahl der Heteroatome, aus der Gruppe N, O, S, 1-4 betragen kann, C₁-C₁₀ Alkoxy, C₁-C₉ Trihalomethylalkyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Fluoro, Chlоро, Bromo, Iodo, Nitro, Hydroxy, Trifluormethylsulfonato, Oxo, Thio, Thiolato, Amino, C₁-C₈ substituierte Amino der Formen mono-, di-, tri-C₁-C₈-Alkylamino oder C₂-C₈ Alkenylamino oder mono-, di-, tri-C₆-C₈ Arylamino oder C₁-C₈-Alkyl-C₆-C₈-arylamino, CO-Aryl-C₆-C₈, Cyano, Carboxyl, 50 Carboxylato der Form COOR⁸, wobei R⁸ ein einwertiges Kation oder ein C₁-C₈ Alkyl darstellt, C₁-C₈-Acyloxy, Sulfinato, Sulfonato der Form SO₃R⁸, Phosphato der Form PO₃H₂, PO₃HR⁸, PO₃R⁸₂, Tri-C₁-C₆ Alkylsilyl, sein können, und wobei zwei dieser Substituenten auch verbrückt sein können, und worin R¹ und R² bzw. R⁴ und R⁵ so miteinander verbrückt sein können, daß eine 4-8gliedrige cyclische Verbindung vorliegt, X eine direkte Phosphor-Kohlenstoffverbindung, -O-, -S- oder -NR⁶-darstellt, wobei

55 R⁶ einem der für R¹-R⁵ definierten Reste entspricht,

Y eine direkte Phosphor-Kohlenstoffbindung, -O-, oder -NR⁷- darstellt, wobei

R⁷ einem der für R¹-R⁵ definierten Reste entspricht,

Z miteinander durch Einfach- oder Mehrfachbindung verbundene eins bis sechs Kohlenstoffatome sind, die die Einheit (R¹Y)(R²Y)PX mit dem chiralen Kohlenstoffzentrum C* verknüpfen, wobei Z Teil eines aliphatischen, heteroaliphatischen, cyaliphatischen, heterocycloaliphatischen, olefinischen, heteroolefinschen, cycloolefinischen, heterocycloolefinischen Systems, eines Metallocens oder eines aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystems ist, wobei die Zahl der Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe N, O, S, 1 bis 4 betragen kann, das mit Substituenten wie für R¹-R⁵ angegeben oder direkt mit C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₉-Trihalomethylalkyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Fluoro, Chlоро, Bromo, Iodo, Nitro, Hydroxy, Trifluormethylsulfonato, Oxo, Thio, Thiolato, Amino, C₁-C₈-substituierte Amino der Formen NH₂, NH-Alkyl-C₁-C₈, NH-Aryl-C₅-C₆, N-Alkyl₂-C₁-C₈, N-Aryl₂-C₅-C₆, N-Alkyl₃-C₁-C₈⁺, N-Aryl₃-C₅-C₆⁺, Cyano, Carboxylato der Formen COOH und COO R⁸ wobei R⁸ entweder ein einwertiges Kation oder C₁-C₅-Alkyl darstellt, C₁-C₆-Acyloxy, Sulfinato, Sulfonato der Formen SO₃H und SO₃R⁸, wobei R⁸ entweder ein einwertiges Kation, C₁-C₈-Alkyl oder C₆-Aryl darstellt, Phosphato der Formen PO₃H₂,

DE 100 52 391 A 1

PO_3HR^8 und PO_3R^8_2 , wobei R^8 entweder ein einwertiges Kation, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$ oder $\text{C}_6\text{-Aryl}$ darstellt, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Trialkylsilyl}$, CONH_2 , $\text{NHCO-Alkyl-(C}_1\text{-C}_4)$, $\text{CON(Alkyl-(C}_1\text{-C}_8))}_2$, $\text{CO-Alkyl-(C}_1\text{-C}_8)$, $\text{COO-Alkyl-(C}_1\text{-C}_8)$, $\text{CO-Alkenyl-(C}_1\text{-C}_8)$, $\text{NHCOO-Alkyl-(C}_1\text{-C}_4)$, $\text{CO-Aryl-(C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{COO-Aryl-(C}_6\text{-C}_{10})$, $\text{CHCH-COO-Alkyl-(C}_1\text{-C}_8)$, CHCHCOOH ein oder mehrfach substituiert sein kann und

P ein dreiwertiger Phosphor ist.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß die Zahl der verbrückenden Kohlenstoffatome Z zwei ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Z Teil eines Ringsystems, bevorzugt eines fünf- bis siebengliedrigen Ringsystems, ist.

4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Ringsystem ein Aromat oder Heteroaromat, insbesondere ein 1,2-substituiertes Metallocen, wie z. B. Ferrocen, 1,1' oder 1,2 disubstituierten Ferrocens ist.

5. Verbindung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Ringsystem ein bis vier, bevorzugt ein bis zwei Heteroatome enthält.

6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S ausgewählt sind.

7. Verbindung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringsysteme unsubstituierte oder substituierte Phenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Pyridyl, Pyrrol, Furyl, Thiophen, Tetrahydrofuran, Tetrahydronaphthalen, Piperidyl, Pyrrolidinyl, Dioxolan, Ferrocenyl, Sulfolan, darstellen.

8. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 Methyl oder Ethyl oder Isopropyl ist.

9. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl-, Alkenyl-, Haloalkyl-, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkoxy, Trialkylsilyl, oder/und Dialkylaminogruppen in $\text{R}^1\text{-R}^7$ unabhängig voneinander jeweils 1 bis 20, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.

10. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß unter $\text{R}^1\text{-R}^7$ Haloalkylgruppen aus der Gruppe CF_3 , CH_2CF_3 , C_2F_5 sind.

11. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 , R^4 und/oder R^5 Arylsubstituenten, bevorzugt 2-Alkylphenyl, 3-Alkylphenyl, 4-Alkylphenyl, 2,6-Dialkylphenyl, 3,5-Dialkylphenyl, 3,4,5-Trialkylphenyl, 2-Alkoxyphenyl, 3-Alkoxyphenyl, 4-Alkoxyphenyl, 2,6-Dialkoxyphenyl, 3,5-Dialkoxyphenyl, 3,4,5-Träalkoxyphenyl, 3,5-Dialkyl-4-Alkoxyphenyl, 3,5-Dialkyl-4-dialkylaminophenyl, 4-Dialkylamino, 3,5-Trifluormethyl, 4-Trifluormethyl, 2-Sulfonyl, 3-Sulfonyl, 4-Sulfonyl, ein bis vierfach halogenierte Phenyl, Naphtyl sind.

12. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 , R^4 und/oder R^5 Alkylsubstituenten oder Cycloalkylsubstituenten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl sind.

13. Verbindung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die cyclischen Alkylsubstituenten substituierte und unsubstituierte Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl sind.

14. Verbindung Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringsysteme wie für R1-R5 angegeben oder mit Alkoxy, Halogeno, Nitro, Hydroxy, Oxo, Thio, Thiolato, Amino, substituierten Amino, Cyano, Sulfonato, Phosphonato, Trialkylsilylgruppen ein oder mehrfach direkt substituiert sind.

15. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X O oder NR^6 ist.

16. Verbindung nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Y eine direkte Phosphor-Kohlenstoffbindung, O oder NR^7 ist.

17. Verbindungen nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I optisch aktiv sind.

18. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I enantiomerenreicher sind, wobei die Enantiomerenanreicherung bevorzugt bei über 90% liegt.

19. Komplexverbindungen der allgemeinen Formel (XVII)

$[\text{M}_x\text{P}_m\text{L}_n\text{S}_q]\text{A}_r$ (XVII)

wobei

M ein Metallzentrum,

P organische Liganden,

L gleiche oder verschiedene organische oder anorganische Liganden,

S koordinierende Lösemittelmoleküle und

A nichtkoordinierende anionische Äquivalente

darstellen und worin x und m ganze Zahlen größer oder gleich 1, n, q und r ganze Zahlen größer oder gleich 0 sind dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexverbindung ein oder mehrere gleiche oder verschiedene erfundungsgeringe bidentate Organophosphorliganden der Formel (I) als Liganden P enthält.

20. Komplexverbindungen gemäß Anspruch 19 dadurch gekennzeichnet, daß die Summe $m + n + q$ kleiner oder gleich 6x ist.

21. Komplexverbindungen gemäß Anspruch 19 oder 20 dadurch gekennzeichnet, daß weniger als vier Metallzentren, bevorzugt ein oder zwei Metallzentren enthalten sind.

22. Komplexverbindungen gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21 dadurch gekennzeichnet, daß das Metallzentrum oder die Metallzentren M_x mindestens ein Übergangsmetall, insbesondere Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium, Kobalt, Nickel, oder/und Kupfer enthalten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 100 52 391 A 1

23. Verwendung einer Komplexverbindung nach den Ansprüchen 19 bis 22 als Katalysator für asymmetrische Reaktionen oder Polymerisationen, insbesondere für asymmetrische Umlagerung, allylischen Alkylierung, Cyclopropanierung, Hydrosilylierung, Hydridübertragungsreaktionen, Hydroborierungen, Hydrocyanierungen, Hydrocarboxylierungen, Aldol Reaktionen oder Heck-Reaktion, besonders bevorzugt für die assymmetrische Hydroformylierung oder Hydrierung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65